

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **09027315 A**

(43)Date of publication of application: **28.01.97**

(51)Int. Cl **H01M 4/02**
 H01M 4/58
 H01M 4/62
 H01M 10/40

(21)Application number: **07176088**

(22)Date of filing: **12.07.95**

(71)Applicant: **HITACHI LTD**

(72)Inventor: **TAKEUCHI SEIJI**
HONBOU HIDETOSHI
NISHIMURA KATSUNORI
YAMAGATA TAKEO
HORIBA TATSUO
MURANAKA TADASHI

(54)NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery having an energy density of 320-385wh/l by reducing the irreversible capacity of a lithium ion in a carbon material negative electrode for a lithium secondary battery, increasing capacity and lengthening life.

SOLUTION: A nonaqueous secondary battery has a positive electrode, a separator, a negative electrode,

and an electrolyte, the negative electrode comprises a current collector and a mix layer formed on the current collector, the mix layer comprises carbon fibers and carbon particles, and content of carbon fibers is 50-85wt%. The negative electrode is constituted with combining fine carbon fibers and carbon powder, and pore diameter, pore volume, porosity, and the thickness of the mix layer are controlled to reduce the irreversible capacity of a lithium ion.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-27315

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	4/02		H 01 M 4/02	D
4/58			4/58	C
4/62			4/62	Z
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全9頁)

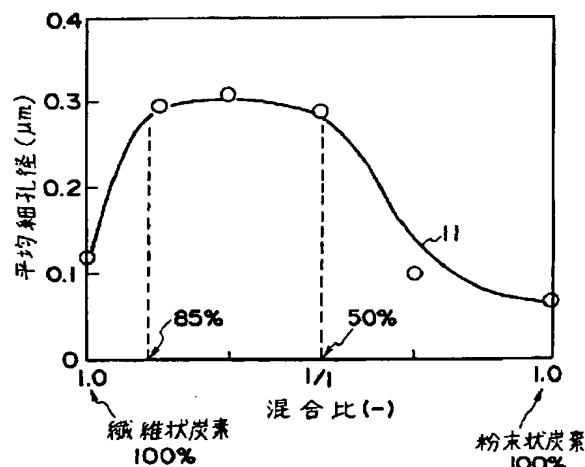
(21)出願番号	特願平7-176088	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成7年(1995)7月12日	(72)発明者	武内 潤士 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	本郷 英利 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	西村 勝憲 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	弁理士 鶴沼 辰之
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【目的】 Li二次電池用炭素材負極のLi⁺の不可逆容量の低減、高容量化及び長寿命化により320~385wh/lのエネルギー密度をもつ非水二次電池を提供すること。

【構成】 正極、セバレータ、負極及び電解液を備え、前記負極は集電体と、該集電体上設けられた合剤層とから成り、該合剤層は炭素繊維と炭素粒子とから成ると共に繊維状炭素の含有率が50~85重量%であること、すなわち負極構成は、微細な繊維状炭素と炭素粉末を組み合わせて細孔径、細孔容積、気孔率及び合剤層厚みをコントロールして不可逆容量を低減する所に特徴がある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、セバレータ、負極及び電解液を備え、前記負極は集電体と、該集電体上に設けられた合剤層とから成り、該合剤層は炭素繊維と炭素粒子とから成ると共に纖維状炭素の含有率が50～85重量%であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 請求項1において、纖維状炭素はアスペクト比が10以上であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項3】 請求項1又は2において、正極の活物質は、コバルト、ニッケル、マンガンとリチウムの複合酸化物及びコバルト、ニッケル、マンガンの一部を遷移金属で置換した複合酸化物であり、負極は炭素繊維と炭素粒子の各炭素材へのリチウムのドープ、脱ドープに伴う不可逆容量に対し、両炭素材の組合せに基づく不可逆容量を小さくした負極であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項4】 正極、セバレータ負極及び電解液から成り320wh/1～385wh/1のエネルギー密度を有する非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、携帯用端末機器用電源としての非水二次電池の小型化高容量化及び長寿命化に係わり、詳しくはカーボン負極の改良により高容量化と長寿命化した非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】Li二次電池の負極として、従来はLi金属及びLi-Pb等の合金が用いられてきたが、樹枝状リチウムの析出による正・負極の短絡が起こる事、又エネルギー密度が低くなるという欠点があった。最近では負極としてカーボン材を用いる研究が活発であり、例えば特公昭62-23433号、特開昭62-268056号及び特開平5-283061号公報等の公知例がある。特に特開平5-283061号には炭素粒子と炭素繊維を複合化した負極構造が開示されている。そして、この複合化によって、(1)導電性が大幅に向上升し、充放電反応の速度が向上する、(2)バルキーな構造となり、負極への電解液の拡散が容易となる気孔が形成される結果、出力密度が向上する、(3)適度なバルキーさを持つため電極の膨潤・収縮を吸収でき長寿命化ができる、(4)炭素粉末・炭素繊維いずれもリチウムイオンを吸蔵可能なため両者の長所を相補的に生かす事が出来るとともに、負極当りの放電容量を高める事が出来るとしている。

【0003】しかしながら前述の効果は、導電性を除きいずれも推定の域を出ない。又負極体作成において、炭素粉末径：0.1～100μmのものと炭素繊維（径：13μm、長さ：0.15～40mm）のものを複合化した場合、特に実施例で述べられている形状の炭素（中心

粒径20μmの炭素粒子：繊維径13μmで長さ150μmの炭素繊維=80重量%：20重量%）の複合化によって適度な気孔を形成させるのは困難な事と推察される。

【0004】又、いずれの公知例においてもカーボンへのLi⁺の不可逆容量（第1回目の充放電での充電容量と放電容量の差の充電容量に対する比）に対しては、何ら開示されていない。更には負極合剤層構造（細孔径、細孔容積、気孔率、厚み及び合剤充填密度等）と放電容量、サイクル特性の関係が明確でなく、小型・高容量・長寿命非水二次電池の実用化に対してその特性の実証が十分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述したごとく、炭素材をLi二次電池用負極として用いたとき単独の炭素材で負極合剤層を形成した場合、Li⁺の不可逆容量が大きい事、又充放電容量の大きい炭素材は、サイクル毎の容量低下が大きい事、更には合剤層厚みや合剤の充填密度によって充放電容量が変化するという問題がある。

【0006】以下には、上述の課題を実験的に確かめた結果について述べる。図4には、平均粒径20μmの高純度黒鉛粒子1と平均繊維径0.2μm平均繊維長20μmの気相成長炭素繊維2を用いて作成した負極の充放電におけるサイクル特性を示す。高純度黒鉛粒子1の場合、初期充電容量は、例えば430mAh/g・カーボン（以下Cと略記する）であったのに対し、第1回放電容量は280mAh/g・Cであり、Li⁺の不可逆容量は35%であった。又サイクル毎の放電容量も低下し、10サイクル目で190mAh/g・Cまで低下した。一方気相成長炭素繊維2の場合、Li⁺の不可逆容量は25%であり、第1回目の放電容量は200mAh/g・Cと低いものの10サイクル目まで容量低下はほとんど見られなかった。

【0007】次に、前述したカーボン種によって不可逆容量やサイクル毎の容量変化が何故生ずるかについて調べてみた結果について述べる。カーボン負極を用いたときのLi⁺の不可逆容量を引き起こす要因としては、一般に(1)溶媒の分解反応、(2)カーボン表面官能基との反応、(3)カーボン層間からのLi⁺の脱離反応の遅れ等が挙げられる。この不可逆容量とサイクル毎の容量変化の一要因として負極構造（充填密度、合剤層厚み、気孔率等）の影響を受けていると考えられる。

【0008】図5には、高純度黒鉛粒子3と炭素繊維4にバイナダーとしてポリフッ化ビニリデン（以下PVDFと略記する）を10wt%添加した合剤層に対し、成

2007/11

型（プレス）圧を変化させたときのかさ密度（合剤層の重さ／合剤層体積 g/cm³）の変化の測定結果を示した。高純度黒鉛3の場合、1 ton/cm²～3 ton/cm²のプレス圧で1.85～2.0 g/cm³のかさ密度値に対し、繊維状炭素4の場合、その特徴的形状から約1 g/cm³と低い値となる。

【0009】次に合剤層厚みと放電容量の関係を図6に示した。図中曲線5は、平均粒径20 μmの人造黒鉛を用いて作製した負極の合剤層厚みを約120～250 μmに変化させたときの第3回目の放電容量を示している。図6より明らかなどく合剤層の密度が一定の場合、厚みが薄くなると集電効率が向上する結果、放電容量は増大する傾向にある。

【0010】又、図7には平均粒径3 μmの高純度黒鉛を用いて合剤層のかさ密度を変化させた負極の放電容量を示した。図の曲線6にみられるごとく、かさ密度が1.2 g/cm³付近で放電容量は極大値をもち、その前後において容量は低下する。

【0011】以上述べたごとく、放電容量の増大、サイクル特性の向上及びLi⁺の不可逆容量の低減のために、負極合剤層の改善が不可欠となる。特にこの種負極の製造は図8に示した如く、炭素繊維と炭素粒子を混合し、バインダーを加えて混練し、それを集電体であるCu箔（約20 μmの厚さ）に塗布し、乾燥させた後、0.25～1.0 ton/cm²でプレスするという工程を経るため、炭素繊維の集電体に対する配向が平行になってしまい、導電性やエネルギー密度を向上させる上で好ましくなく、上記負極構造の改善が必要である。

【0012】

【課題を解決するための手段】Li⁺二次電池用炭素材負極について詳細に検討した結果、一種類の炭素を用いた場合、Li⁺の不可逆容量が大きいことや放電容量が大きいもののサイクル毎の容量低下が大きい。Li⁺の不可逆容量が小さくサイクル毎の容量低下の小さい炭素は、放電容量が小さい或いは合剤層厚みや充填密度によって放電容量が変化するという課題を明らかにした。これらの事は、炭素材と有機バインダーとから成る負極構造に基づく電子電導性、Li⁺のイオン移動度（炭素繊維の集電体に対する配向に関する：間接的には、Li⁺がドープ、脱ドープするサイトの有効利用）、電解液の拡散性（粒子間のすき間に関係する）及び負極強度（グラファイト層間にLi⁺が入り、膨潤することによりバインダー結合部が弱くなることに対する強度）等の因子により、その特性が左右されるためと考えた。

【0013】本発明者らは、前記課題を解決するためには前述した負極構造の最適化が必須であると考え、前述の実験データを基に異種形状カーボンを特定の比で組合せることにより、負極合剤層の充填密度、細孔容積、気孔率及び平均細孔径をコントロールすることを可能とし、これにより前記諸特性を改善できることを見い出し

た。

【0014】まず最初に、これまでに至った経緯について述べる。図9は長さの異なる炭素繊維を用いた負極の放電容量の測定結果を示したものである。以下に本発明で用いた負極の作成法、単極の評価法の一例について記述する。図9の曲線7に示した通り、放電容量が極大値をもつ平均繊維径0.2 μm、平均繊維長約20 μm炭素材に対して有機バインダーとしてジエチルベンゼン（以下DEBと略記）に溶解したエチレンプロピレンターポリマー（以下EPDMと略記する）溶液を炭素材9

10重量%、EPDMが6重量%になるように配合したペーストを厚さ25 μmの銅箔に塗布し、風乾し、空気中80°Cで3 h乾燥後、0.5 ton/cm²の圧力で成型する。その後、真空中150°Cで2 h熱処理して負極とする。この負極とポリプロピレン製のセバレーターとLi金属対極を組合せ、電解液として1M LiPF₆/エチレンカーボネートジメチルシエタン（以下EC-DMEと略記する）、参照極としてLi金属を用い、充放電はカーボン1 g当り30～120 mA/gの電流値、電位幅：10 mV～1.0 Vでサイクル試験を行い単極評価を行った。図9において繊維長の異なる炭素材を用いた負極の特性は約20 μmの時、最大の放電容量を発現し、それより短くても長くても容量は低下する傾向にある。これは充填密度の違いによって集電性が大きく影響していると考えられる。

【0015】そこで図5に示した形状の異なる炭素材を混合したときのかさ密度の変化について測定した。その結果を図10に示す。図10で用いた炭素材は、かさ密度の小さい炭素繊維（平均径：0.2 μm、平均繊維長：20 μm）とかさ密度の大きい高純度黒鉛粒子（平均粒径：3 μm）で、成型圧力は1 ton/cm²である。図10の直線8より明らかなどく炭素材単独のかさ密度に対し、繊維と粒子の双方の炭素を混合することによりかさ密度を任意に変化させることが可能となる。

【0016】また、ここで得られた混合負極についてボロシメータで測定した細孔容積、気孔率及び平均細孔径を図11と図1に示した。図11の曲線9、10には、細孔容積及び気孔率の関係を示している。図11より繊維状炭素及び炭素粉末のみで構成した負極の細孔容積、40気孔率が0.34 cc/g、5.7%及び0.12 cc/g、40.8%であるのに対し、任意の割合で混合した負極の細孔容積及び気孔率は、繊維状炭素と炭素粉末単独の値を混合比に割り振ったときの値に近くなることが確認できた。更に図1の曲線11は、繊維状炭素と炭素粉末の混合比を変えたときの平均細孔径との関係を示している。図より繊維状炭素及び炭素粉末のみで構成した負極の平均細孔径がそれぞれ0.12、0.07 μmであるのに対し、繊維状炭素の含有率が50～85重量%の範囲においては約0.3 μmと大きな値をとることが注50目に値する。以上述べたごとく異種形状炭素を組合せる

ことにより負極合剤層構造の物性値を任意に制御できるので前述の目的が達成されるものである。

【0017】ここで異種形状炭素とは、アスペクト比が10以上と10以下のものに大別できる。最初にアスペクト比が10以上の炭素材としては、アルカリ金属等をドープ、脱ドープ出来るものであればよく、例えば気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等があり、平均繊維径0.05~0.5μm、平均繊維長さは5~100μm程度のものが用いられる。又すばり繊維状とは言えないが隣片状或いは薄片状のものも使用でき平均粒径は10μm程度のものが好ましい。

【0018】一方アスペクト比が10以下の炭素材としては、アルカリ金属等をドープ、脱ドープ出来るものであればよく、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、熱分解炭素等が使用でき、粉末の平均粒子径は1~20μm程度のものが使用される。

【0019】次にアスペクト比の異なる炭素材を用いて負極を形成する方法について説明する。アスペクト比の大きい炭素材50~85重量%に対しアスペクト比の小さい炭素材を50~15重量%になるようにした混合粉に溶媒に溶解した。EPDM、PVDF等をバインダーとして加え、シート状(フィルムより厚い)、フィルム状(金属箔なし)、金属箔上にフィルム状或いは発泡金属に充填する等して電池形状に適応させる事が可能である。ここでバインダーの添加量は炭素材に対し5~15重量%、炭素材とバインダーとから成る合剤層厚みは10~200μmの範囲が望しい。

【0020】このようにして得られた負極は、通常用いられる正極活物質、セバレータ及び電解液と組合せる事により、角形、偏平形及び円筒形等の最適なリチウム二次電池とができる。正極活物質としては、コバルト、ニッケル、マンガンとリチウムの複合酸化物及びコバルト、ニッケル、マンガンの一部を遷移金属で置換した複合酸化物が用いられる。セバレータとしては、多孔質ポリブレン、ポリエステルやポリオレフィン系の多孔質膜が用いられる。又電解液としては、プロビレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメトキシエタン(DME)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)等の2種類以上の混合溶媒が用いられる。又電解質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄等を用いる事ができ、上記溶媒に溶解したものが用いられる。

【0021】すなわち、本発明は、正極、セバレータ、負極及び電解液を備え、前記負極は集電体と、該集電体上に設けられた合剤層とから成り、該合剤層は炭素繊維と炭素粒子とから成ると共に繊維状炭素の含有率が50~85重量%であることを特徴とする非水二次電池である。また他の発明は、前記発明において繊維状炭素はアスペクト比が10以上のものである。また他の発明は、

前記発明において、正極の活物質は、コバルト、ニッケル、マンガンとリチウムの複合酸化物及びコバルト、ニッケル、マンガンの一部を遷移金属で置換した複合酸化物であり、負極は炭素繊維と炭素粒子の各炭素材へのリチウムのドープ、脱ドープに伴う不可逆容量に対し、両炭素材の組合せに基づく不可逆容量を小さくした負極よりなるものである。

【0022】また他の発明は、正極、セバレータ負極及び電解液から成り320wh/1~385wh/1のエネルギー密度を有する非水二次電池である。

【0023】

【作用】Li二次電池用炭素負極の高容量化、長寿命化及びLi⁺の不可逆容量の低減を達成するため、微細な繊維状炭素と炭素粉末を特定の比(繊維状炭素の含有率が50~85重量%の範囲)で混合した炭素材を用いて負極合剤層の炭素繊維の配向、細孔径、細孔容積、気孔率及び厚み等を制御することにより、電子電導或いはイオン移動性の向上、電解液の拡散が容易、更には合剤層強度の向上を図ることが出来た。その結果、前述の課題を解決することが可能となった。このことは、正極と組合せた電池においてエネルギー密度を飛躍的に向上させる効果をもつ。

【0024】

【実施例】

(実施例1) 気相成長炭素繊維(平均繊維径: 0.2μm、平均繊維長: 20μm)と高純度黒鉛粉末(平均粒径: 3μm)の双方を50重量%になるように混合し、これにDEBに溶解したEPDMを用い炭素材に対しEPDMが6重量%になるように添加し十分に混練した。

このペーストを厚さ25μmの銅箔に塗布し風乾後、空気中80°Cで3h乾燥した。その後、0.5ton/cm²の圧力で成型し更に真空中150°Cで2h熱処理を行って負極を作成した。この負極と対極としてLi金属及びポリブロビレン製セバレーターを組合せ、電解液として1MLiPF₆/EC-DME、参照極としてLi金属を用い、カーボン1g当りの充放電電流値80mA/g・C、電位幅10mV~1.0Vで単極試験を行った。

【0025】(実施例2) 実施例1と同じ気相成長炭素と高純度黒鉛粉末を70:30重量%で混合した炭素材を用いて実施例1と同様負極を作成し単極評価を行った。

【0026】(実施例3) 実施例1と同じ気相成長炭素と高純度黒鉛粉末を85:15重量%で混合した炭素材を用いて実施例1と同様負極を作成し単極評価を行った。

【0027】(比較例1) 実施例1で用いた気相成長炭素繊維のみを用いて実施例1と同様負極を作成し単極評価を行った。

【0028】(比較例2) 実施例1で用いた高純度黒鉛粉末のみを用いて実施例1と同様、負極を作成し単極評

価を行った。

【0029】実施例1～3と比較例1～2での負極の単極試験で得られた結果から、それぞれの不可逆容量率を求め図2に示した。図の曲線12にみられるごとく気相成長炭素繊維、高純度黒鉛粉末のみの場合の不可逆容量率はそれぞれ25%と38%であるのに対し、本発明（実施例1～3）より成る負極の不可逆容量は約18%と本発明の効果が認められた。

【0030】（実施例4）気相成長炭素繊維（実施例1と同じ）と炭素粉末（人造黒鉛、平均粒径：20μm）を50：50重量%で混合した炭素材を用いた作成した負極で実施例1と同様の単極評価を行った。

【0031】（比較例3）実施例4で用いた炭素粉末のみで負極を作成し、実施例1と同様の単極評価を行った。

【0032】実施例4と比較例3での負極の単極試験結果からそれぞれの不可逆容量率は、前者で19%、後者で32%であった。

【0033】（実施例5）隣片状天然黒鉛（平均粒径：2.5μm）と高純度黒鉛粉末（実施例1）を85：15重量%になるように混合した炭素材を用いて実施例1と同様負極を作成し単極評価を行った。

【0034】（比較例4）実施例5で用いた隣片状天然黒鉛のみで負極を作成し実施例1と同様の単極評価を行った。

【0035】実施例5と比較例4での負極の単極試験結果におけるそれぞれの不可逆容量率は、前者で18%、後者で26%であった。

【0036】（実施例6）実施例1のEPDMバインダーの代りにPVDF/N-メチルピロリドン溶液を用いてPVDFが炭素材に対して6重量%になるように添加した事、最終熱処理条件を真空中120°Cで2hとした点以外は、実施例1と同様の負極を作成し単極評価を行った。その結果、不可逆容量の値は、EPDMバインダーを用いたとほぼ同じであった。

【0037】（実施例7）実施例2及び実施例5の負極を用いて実施例1と同じ評価法で寿命試験を行った。その結果を図3の直線13に示す。図3において300サイクルの寿命試験においても、初期放電容量から約10%の容量低下にとどまる良好な特性を示していることを確認している。ちなみに実施例1, 3, 4, 5及び6の負極もほぼ同等のサイクル特性を示した。

【0038】（比較例5）比較例2の負極を用いて実施例7と同様の寿命試験を行った。その結果を図3に示す。図3の曲線14にみられるように初期放電容量から10サイクル目まで急激な容量低下があり、その後はゆるやかな容量低下曲線となる。10サイクルから300サイクルにおける容量低下は、およそ34%であった。

【0039】（実施例8）実施例2と同じ負極及び電解液として1MLiPF₆/EC-DECを用い、実施例

1と同様の単極試験を行った。このときの不可逆容量率は約20%であった。

【0040】（実施例9）実施例2と同じ負極、電解液として1MLiPF₆/EC-DMC及びポリエスチル製セバレータを用い実施例1と同様の単極試験を行った。このときの不可逆容量率は約13%であった。

【0041】（実施例10）実施例2と同じ負極、電解液として1MLiPF₆/EC-MEC及びポリエスチル製セバレータを用い、実施例1と同様の単極試験を行った。このときの不可逆容量率は、約13%であった。

【0042】（実施例11）厚さ20μmのアルミ箔にLiCO₂活物質を人造黒鉛とPVDFを重量比で87：9：4とした合剤を片面90μmとなるように両面塗布し、乾燥・圧延した正極、厚さ33μmの銅箔に実施例2と同じ組成物を片面58μmとなるように両面塗布し、乾燥・圧延した負極及び厚さ25μmのポリエスチル製多孔質膜セバレータを図12にモデル的に示したように巻回して外寸法直径14mm×長さ47mmの電池缶に収納し、電解液として1MLiPF₆/EC-MECを用いて、その特性を評価した。図12で、15は正極、16は正極端子、17は負極、18は負極端子、19はセバレータを示す。

【0043】試験条件として、充放電電流75mA（8時間率）、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vとして行った。その結果、320wh/lのエネルギー密度が得られ、100サイクルまで安定した性能を示した。

【0044】（実施例12）厚さ20μmのアルミ箔にLiNiO₂活物質と人造黒鉛とPVDFを重量比で87：9：4とした合剤を片面90μmとなるように両面塗布し、乾燥・圧延した正極、厚さ33μmの銅箔に実施例2と同じ組成物を片面77μmとなるように両面塗布し、乾燥・圧延した負極を用いて実施例11と同様に電池を構成し、充放電電流90mA（8時間中）で試験を行った。その結果385wh/lのエネルギー密度が得られ、80サイクルまで安定した性能を示した。

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、負極構造の細孔径、気孔率及び細孔容積等を自由に制御することが可能となり、電子電導性、イオンの移動度、電解液の拡散性及び合剤層の機械的強度が向上する結果、Li⁺の不可逆容量の低下、負極容量の向上及び長寿命化が達成できる結果、電池のエネルギー密度を飛躍的に向上させる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】炭素繊維と炭素粉末の混合比をえた合剤の平均細孔径を示す図である。

【図2】炭素繊維と炭素粉末の混合比を変化させた負極の不可逆容量を示す図である。

【図3】本発明と従来負極のサイクル特性を示す図であ

る。

【図4】高純度黒鉛及び気相成長炭素繊維負極のサイル特性を示す図である。

【図5】負極成型圧力とかさ密度の関係を示す図である。

【図6】負極合剤層厚みと放電容量の関係を示す図である。

【図7】負極合剤層かさ密度と放電容量の関係を示す図である。

【図8】Li二次電池用負極の製造工程を示す図である。

【図9】炭素繊維長の異なる負極の放電容量を示す図である。

【図10】炭素繊維と炭素粉末の混合比を変えたときのかさ密度を示す図である。

【図11】炭素繊維と炭素粉末の混合比かえた合剤層の*

*細孔容積と気孔率を示す図である。

【図12】円筒形電池の構成図である。

【符号の説明】

1 高純度黒鉛粒子

2 気相成長炭素繊維

8 気相成長炭素繊維と高純度黒鉛混合粉のかさ密度

9 各種炭素負極合剤層の細孔容積

10 気孔率

11 各種炭素負極合剤層の平均細孔径

10 12 炭素繊維と高純度黒鉛混合比の異なる負極の不可逆容量

15 正極

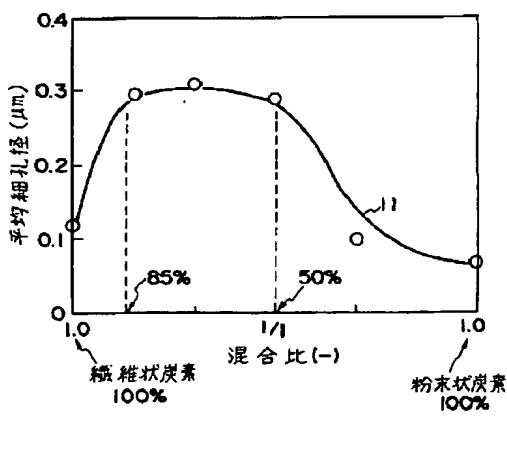
16 正極端子

17 負極

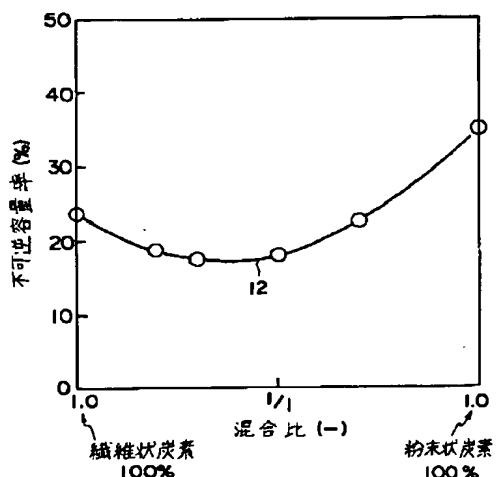
18 負極端子

19 セパレータ

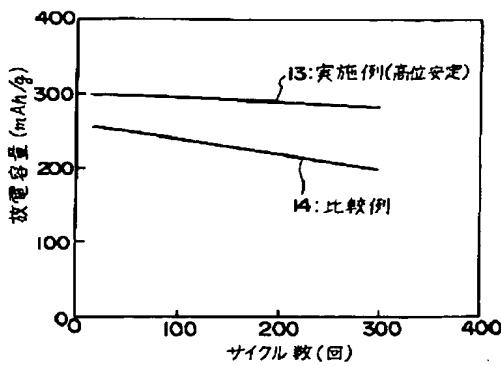
【図1】



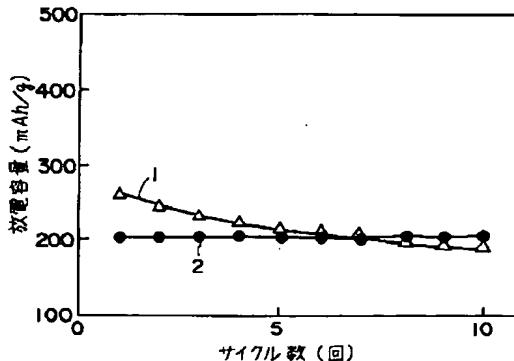
【図2】



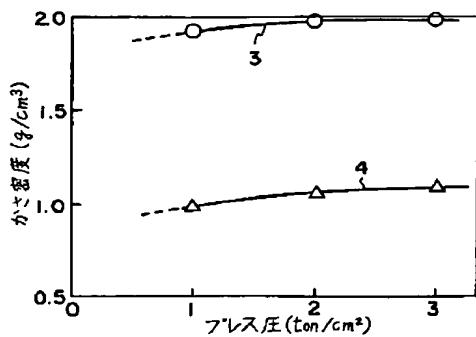
【図3】



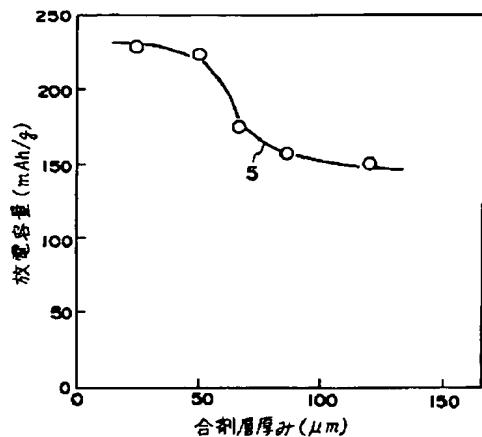
【図4】



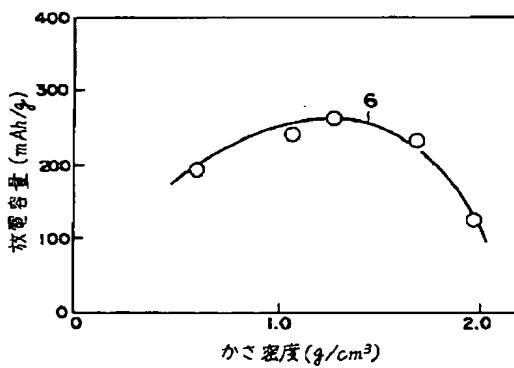
【図5】



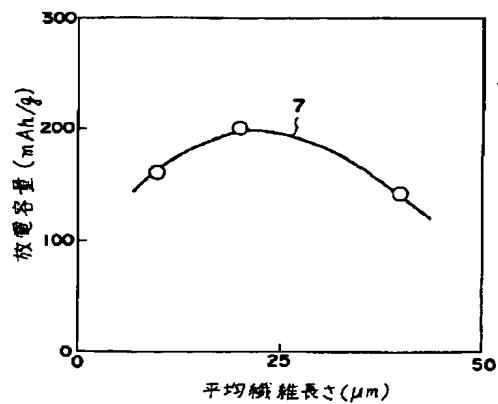
【図6】



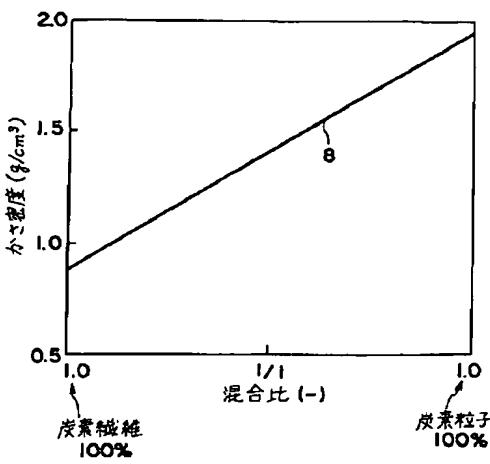
【図7】



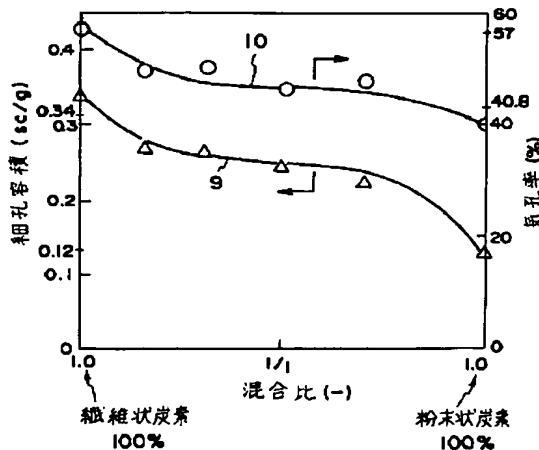
【図9】



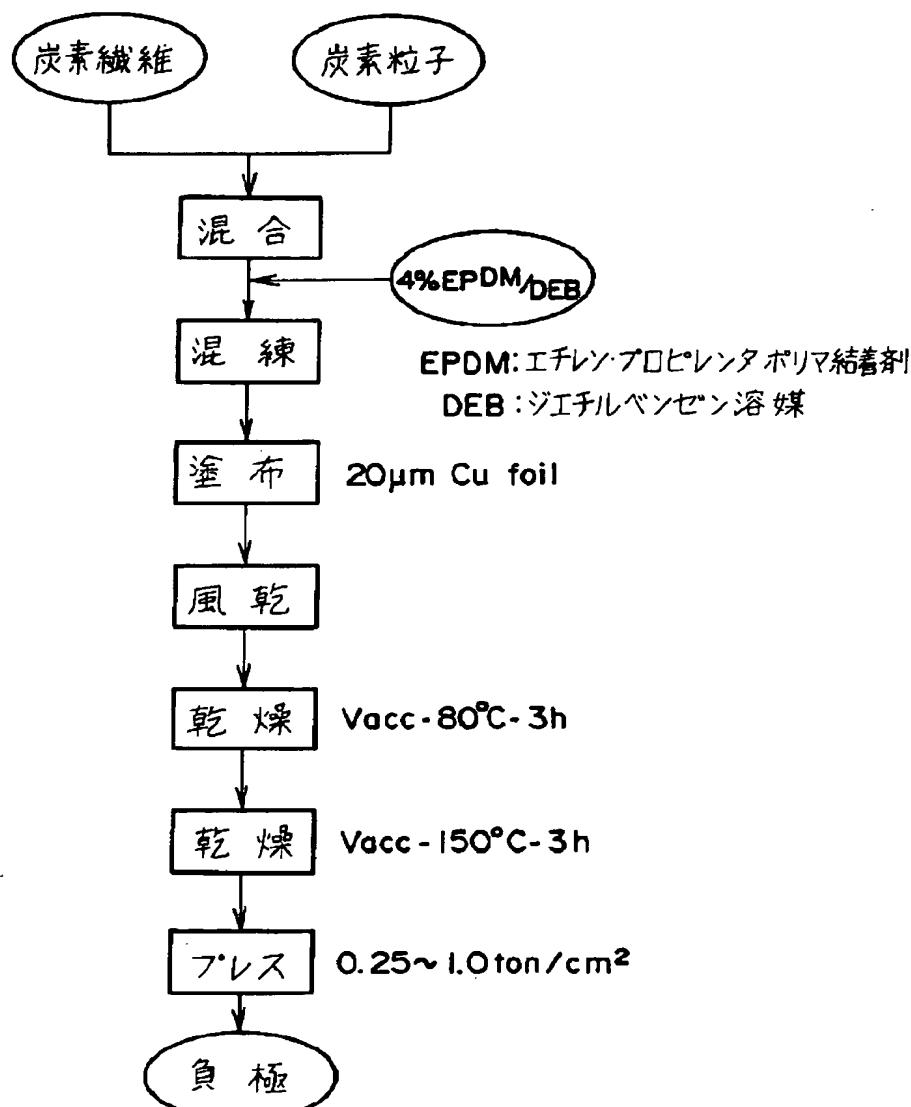
【図10】



【図11】

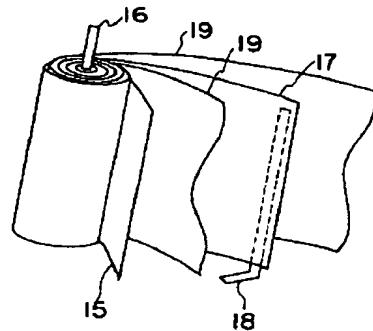


【図8】



(例) 炭素繊維/炭素粒子 : EPDM=95:5 wt%
 炭素繊維 : 50~85wt%
 炭素粒子 : 50~15wt%

【図12】



15 : 正極
 16 : 正極端子
 17 : 負極
 18 : 負極端子
 19 : セパレータ

フロントページの続き

(72)発明者 山形 武夫
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 堀場 達雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内